

**Requested document:****JP10167850 click here to view the pdf document**

## **PRODUCTION OF JOINED BODY OF ALUMINUM NITRIDE SUBSTRATE AND JOINING AID USED FOR SAME**

Patent Number:

Publication date: 1998-06-23

Inventor(s): OOHASHI KUROAKI

Applicant(s): NGK INSULATORS LTD

Requested Patent:  JP10167850

Application Number: JP19970239133 19970821

Priority Number (s): JP19970239133 19970821; JP19960284623 19961008

IPC Classification: H01L21/205; H01L21/3065; H01L21/68; C04B37/00

EC Classification: C04B37/00D2

Equivalents: DE69709600D, DE69709600T,  EP0836221, A3, B1, JP3316167B2,  
KR100230001B, TW448136B,  US6028022

---

### **Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To join aluminum nitride(AlN) ceramic substrates to each other without practically interposing a third layer between the joining interfaces of the substrates. **SOLUTION:** A joining aid 3 is interposed between AlN substrates 1, 2 to be joined and they are heated at the m.p. of the joining aid or above to melt the joining aid and to convert AlN particles into a liq. phase near the interface parts between the molten joining aid and each of the substrates. The joining aid is then exhausted by heating the joining aid and the substrates in a higher temp. range and below the sintering temp. of the substrates.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-167850

(43)公開日 平成10年(1998)6月23日

(51)Int.Cl.<sup>9</sup>  
C 0 4 B 37/00  
// H 0 1 L 21/205  
21/3065  
21/68

識別記号

F I  
C 0 4 B 37/00  
H 0 1 L 21/205  
21/68  
21/302

A  
N  
B

審査請求 未請求 請求項の数8 FD (全13頁)

(21)出願番号 特願平9-239133  
(22)出願日 平成9年(1997)8月21日  
(31)優先権主張番号 特願平8-284623  
(32)優先日 平8(1996)10月8日  
(33)優先権主張国 日本 (JP)

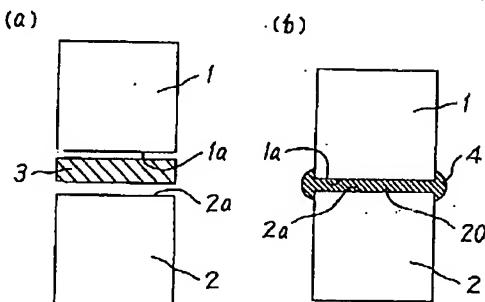
(71)出願人 000004064  
日本碍子株式会社  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
(72)発明者 大橋 玄章  
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日  
本碍子株式会社内  
(74)代理人 弁理士 杉村 晓秀 (外8名)

(54)【発明の名称】 窒化アルミニウム質基材の接合体の製造方法およびこれに使用する接合助剤

(57)【要約】

【課題】 窒化アルミニウム質セラミックスからなる基材同士を接合するのに際して、両者の接合界面に実質的に第三層を介在させることなく接合できる新しい方法を提供する。

【解決手段】 窒化アルミニウム質の基材1、2を接合するのに際して、基材1、2の間に接合助剤3を介在させた状態で、接合助剤の融点以上の温度範囲で基材および接合助剤を加熱することによって、接合助剤を溶融させると共に、溶融した接合助剤と基材との界面近傍で窒化アルミニウム粒子を液相化させる。次いで、接合助剤および基材を、一層高い温度範囲で、かつ基材の焼結温度よりも低い温度範囲で加熱することによって、接合助剤を基材の間から排出させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】窒化アルミニウム質の基材を接合するのに際して、接合すべき前記基材の間に接合助剤を介在させた状態で、前記接合助剤の融点以上の温度範囲で前記基材および前記接合助剤を加熱することによって前記接合助剤を溶融させると共に、溶融した前記接合助剤と前記基材との界面近傍で窒化アルミニウム粒子を液相化させる第一の工程と、前記接合助剤および前記基材を前記第一の工程における温度範囲よりも高く、かつ前記基材の焼結温度よりも低い温度範囲で加熱することによって前記接合助剤を前記基材の間から排出させる第二の工程とを有することを特徴とする、窒化アルミニウム質基材の接合体の製造方法。

【請求項2】前記第一の工程および前記第二の工程において、前記接合助剤および前記基材を加圧することを特徴とする、請求項1記載の窒化アルミニウム質基材の接合体の製造方法。

【請求項3】前記接合助剤の組成がX-Y-Z系組成であることを特徴とする、請求項1または2記載の窒化アルミニウム質基材の接合体の製造方法。(Xは、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素からなる群より選ばれた一種以上の金属元素の化合物であり、Yは、希土類元素の化合物であり、Zは、アルミニウムの化合物であり、前記接合助剤を構成する全金属元素のうち、Xを構成する前記金属元素の割合が25~50mol%であり、Yを構成する希土類元素の割合が5~30mol%であり、残部がアルミニウムである。)

【請求項4】前記第一の工程において前記接合助剤を溶融させたときに、溶融した前記接合助剤中に、Xを構成する前記金属元素の酸化物とフッ化物との少なくとも一方と、前記希土類元素の酸化物とフッ化物との少なくとも一方と、アルミニウムの酸化物とフッ化物との少なくとも一方とが含有されていることを特徴とする、請求項3記載の窒化アルミニウム質基材の接合体の製造方法。

【請求項5】前記接合助剤の組成がCaO:25~40重量%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:15~30重量%および残部Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>であり、前記第一の工程の温度範囲が1400°C~1650°Cであり、前記第二の工程の温度範囲が1650°C~1800°Cであることを特徴とする、請求項1または2記載の窒化アルミニウム質基材の接合体の製造方法。

【請求項6】請求項1記載の窒化アルミニウム質基材の接合体の製造方法において使用する接合助剤であって、接合助剤の組成がX-Y-Z系組成であることを特徴とする、接合助剤。(Xは、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素からなる群より選ばれた一種以上の金属元素の化合物であり、Yは、希土類元素の化合物であり、Zは、アルミニウムの化合物であり、前記接合助剤

を構成する全金属元素のうち、Xを構成する前記金属元素の割合が25~50mol%であり、Yを構成する希土類元素の割合が5~30mol%であり、残部がアルミニウムである。)

【請求項7】前記のXとYとの少なくとも一方が、1650°C~1800°Cにおける蒸気圧が0.001~1000Paである酸化物またはフッ化物を含んでいることを特徴とする、請求項6記載の接合助剤。

【請求項8】請求項1または2記載の窒化アルミニウム質基材の接合体の製造方法において使用する接合助剤であって、CaO:25~40重量%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:15~30重量%および残部Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成を有することを特徴とする、接合助剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】本発明は、窒化アルミニウム質基材を接合する方法およびこれに使用する接合助剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】エッチング装置、化学的気相成長装置等の半導体装置においては、いわゆるステンレスヒーターや、間接加熱方式のヒーターが一般的であった。しかし、これらの熱源を用いると、ハロゲン系腐食性ガスの作用によってパーティクルが発生することがあり、また熱効率が悪かった。こうした問題を解決するため、本出願人は、緻密質セラミックス基材の内部に、高融点金属からなるワイヤーを埋設したセラミックスヒーターを開示した(特開平3-261131号公報)。このワイヤーは、円盤状基材の内部で螺旋状に巻回されており、かつこのワイヤーの両端に端子を接続する。こうしたセラミックスヒーターは、特に半導体製造用として優れた特性を有していることが判った。

【0003】セラミックスヒーターの基体を構成するセラミックスとしては、窒化珪素、窒化アルミニウム、サイアロン等の窒化物系セラミックスが好ましいと考えられている。また、セラミックスヒーター上にサセプターを設置し、このサセプターの上に半導体ウエハーを設置して、半導体ウエハーを加熱する場合がある。本出願人は、こうしたセラミックスヒーターやサセプターの基材として、窒化アルミニウムが好ましいことを開示した(特開平5-101871号公報)。特に、半導体製造装置においては、エッチングガスやクリーニングガスとして、C<sub>1</sub>F<sub>3</sub>等のハロゲン系腐食性ガスを多用するが、これらのハロゲン系腐食性ガスに対する耐蝕性の点で、窒化アルミニウムがきわめて高度の耐食性を有していることが確認されたからである。一方、セラミックスは加工が困難であるため、単純な形状のセラミックスを互いに接合して、複雑な形状の部品を得るための研究が継続されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、一般にセラミックス同士の接合界面には、熱膨張率や機械的特性の異なる第三相が形成される。この第三層は、一般に、加熱冷却に伴う熱応力や、様々な機械的応力に対して破壊し易いという問題があった。特に、窒化アルミニウム質セラミックスは、窒化珪素セラミックス等と比較して、韌性が低いために、第三層の影響は深刻であった。

【0005】また、シリコンを主成分として含む化合物や、ガラスによって、窒化アルミニウム質セラミックスを接合した場合には、接合界面に残存する第3相が、 $NF_3$  や  $C_1F_3$  等のハロゲン系腐食性ガスのプラズマによって選択的に腐食される。こうした接合体は、半導体製造装置といった腐食環境下の使用に耐えないものとなっていた。

【0006】また、窒化アルミニウム焼結体からなる基材同士を直接接合する方法として、特開平2-124778号公報においては、基材を  $1800^{\circ}\text{C} \sim 1900^{\circ}\text{C}$  に加熱し、拡散接合により一体化している。しかし、こうした拡散接合法によって窒化アルミニウム焼結体を接合するためには、非常な高温が必要であり、例えば  $1800 \sim 1900^{\circ}\text{C}$  では、もとの焼結体の焼結温度と同程度の高温である。このため、接合工程において基材が変質したり、変形したりし易い。また、約  $60\text{ MPa}$  以下の低い強度の接合体しか得られていない。

【0007】特開平8-13280号公報によれば、比較的強度の高い窒化アルミニウム焼結体の接合体が開示されている。しかし、この方法においても、やはりもとの基材である窒化アルミニウム焼結体の焼結温度と同程度の高温を必要とする。また、基材の接合面の粗度および平面度を  $0.2\text{ }\mu\text{m}$  以下とするための超精密加工を必要とするが、このような加工は製造コストの上昇の原因となる。

【0008】本発明の課題は、窒化アルミニウム質セラミックスからなる基材同士を接合するのに際して、両者の接合界面に実質的に第三層を介在させることなく接合できるようにするための新しい方法を提供することである。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、窒化アルミニウム質の基材を接合するのに際して、接合すべき基材の間に接合助剤を介在させた状態で、接合助剤の融点以上の温度範囲で基材および接合助剤を加熱することによって接合助剤を溶融させると共に、溶融した接合助剤と基材との界面近傍で窒化アルミニウム粒子を液相化させる第一の工程と、接合助剤および基材を前記第一の工程における温度範囲よりも高く、かつ基材の焼結温度よりも低い温度範囲で加熱することによって接合助剤を基材の間から排出させる第二の工程とを有することを特徴とする。

【0010】本発明者は、窒化アルミニウム質セラミッ

クスを第三層を介在させることなく、比較的に低温で接合する方法を研究していた。このため、種々の金属酸化物を窒化アルミニウム質セラミックスの間に介在させ、金属酸化物を加熱して溶融させる実験を行っていたが、接合助剤をまず溶融させ、次いでこの溶融温度よりも高温で加熱して保持すると、接合助剤が基材の間から排出され、基材同士が強固に接合されることを見いたした。これらの基材の界面を観察すると、接合助剤は実質的に残留しておらず、窒化アルミニウムの組織が連続していた。しかも、こうして得られた接合体の接合強度は非常に高く、また気密性、耐食性に極めて優れたものであることを確認し、本発明を完成した。

【0011】本発明のプロセスについて、更に詳細に説明する。基材を構成する窒化アルミニウム質の中には、種々の焼結助剤や着色剤などの添加剤を含有させることができ。図1(a)に模式的に示すように、基材の接合面1aと基材2の接合面2aとを対向させる。このとき、所定の接合助剤3を接合面1aと2aとの間に介在させる。次いで、基材1、2および接合助剤3を、接合助剤3の溶融温度以上で加熱し、図1(b)に示すように接合助剤を溶融させる。溶融した接合助剤20の一部は基材1と2との表面を漏らして移動し、4のように膨張部分を作る。

【0012】接合助剤の溶融の初期には、図2(a)に示すように、溶融物20が接合面1aと2aとの間にあるが、接合助剤の融点以上の温度範囲で保持すると、溶融した接合助剤20に接する基材1、2の界面近傍21が液状になる。5は溶融層である。例えば、Ca-A1-O共晶組成やY-Ca-Al-O共晶組成の酸化物からなる接合助剤を使用した場合には、 $1415^{\circ}\text{C}$  または  $1375^{\circ}\text{C}$  付近で接合助剤の溶融が始まり、次いで基材1、2の接合面がこの溶融物と接触し、液状化していくものと考えられる。

【0013】窒化アルミニウム質セラミックスは、いわゆる液相焼結と呼ばれる焼結プロセスを経過する。即ち、いったん窒化アルミニウム粒子が液状化した後に、冷却過程で固化するというプロセスを経過する。本発明においても、基材1、2の溶融した接合助剤との界面付近で窒化アルミニウム粒子が液状化し、この液相を介して接合助剤の成分の拡散が起こり、その部分の組成が変化するものと考えられる。

【0014】窒化アルミニウム粒子が液相に溶け出す場合には、接合面における突起部分から優先的に溶融接合助剤中へと溶け出るので、接合界面が平坦化する。この後、第二の工程を実施することなく冷却すると、接合助剤の成分が窒化アルミニウム粒子の粒界において析出する。

【0015】この溶融工程(第一の工程)においては、加熱温度を接合助剤の溶融温度以上とするが、後述する接合助剤の排出が実質的に起こる温度以下とし、この段

階では接合助剤の排出を避けることが好ましい。

【0016】次いで、第一の工程におけるよりも温度を上昇させると、溶融した接合助剤が実質的に基材の間から排出され、各基材が第三相を介在せることなく、連続するようになった。この機構は、窒化アルミニウムが液相から固化し、窒化アルミニウム粒子が析出するときに、この粒子中からイットリウム等の焼結助剤が排出され、更には焼結体の内部から外部へと向かって排出されていく機構と類似している。

【0017】本発明は、95%以上の相対密度を有する窒化アルミニウム質に対して好適であり、98%以上の相対密度を有する窒化アルミニウム質に対して特に好適である。基材の少なくとも一方が、ホットプレス焼結またはホットアイソスタティックプレス法による焼成品である場合に、とりわけ好適である。本発明を、仮焼体のように比表面積大のものに適用すると、変形等の不具合が生じる場合がある。

【0018】第一の工程、第二の工程において、各温度範囲内では、一定温度に保持することが好ましいが、各温度範囲内で温度上昇、温度降下を行っても良い。特に、第一の工程における温度範囲は、接合助剤を確実に溶融させるためには1400°C以上とすることが好ましく、接合助剤との界面における窒化アルミニウム粒子の液状化を促進するためには1450°C以上とすることが一層好ましい。また、第一の工程において接合助剤の排出が進行すると、接合助剤の基材中への拡散ないし浸出が起こりにくくなるため、接合助剤の排出を抑制するために、1650°C以下とすることが好ましい。

【0019】第二の工程における温度範囲は、接合助剤の排出を促進するために、1650°C以上とすることが好ましい。また、窒化アルミニウム質の基材の変形、変質等を防止するために、1800°C以下とすることが好ましい。

【0020】第一の工程における加熱時間、第二の工程における加熱時間は、それぞれ、30分間以上、10時間以下とすることが好ましい。

【0021】第一の工程、第二の工程における雰囲気は、非酸化性雰囲気であれば、N<sub>2</sub>等の不活性ガス雰囲気でもよく、真空でも良い。ただし、第二の工程においては、真空中では、若干ではあるものの窒化アルミニウムの分解が認められたため、窒素雰囲気が特に好ましい。

【0022】接合時には、図2(b)に矢印Aで示すように加圧することが、接合強度を一層向上させる上で好ましい。加圧の効果は、実質的には5kg/cm<sup>2</sup>の圧力で現れる。上限は500kg/cm<sup>2</sup>であり、これを越える圧力を加えると、基材に変形やクラックが発生し易くなる。また、低温で加圧すると、基材が割れる場合がある。従って、接合助剤が融解する温度以上で圧力を加えることが好ましい。

【0023】次いで、本発明で特に好適に使用できる接合助剤について述べる。接合助剤は限定されないが、接合助剤の組成がX-Y-Z系組成である場合が特に好ましいことを発見した。ここで、Xは、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素からなる群より選ばれた一種以上の金属元素の化合物であり、Yは、希土類元素の化合物であり、Zは、アルミニウムの化合物である。接合助剤を構成する全金属元素のうち、Xを構成する前記金属元素の割合が25~50mol 1%であり、Yを構成する希土類元素の割合が5~30mol 1%であり、残部がアルミニウムである。

【0024】窒化アルミニウム質基材においては、1650°Cを越える温度では、接合助剤の排出が進行し、接合助剤の窒化アルミニウム中の浸出が生じにくい。このため、接合助剤の融点が1650°C以下であることが必要であり、1600°C以下であることが一層好ましい。なお、「接合助剤の融点」とは、液相が生成し始める温度を指す。

【0025】希土類元素とは、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジム、プロメチウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムの十七元素を言う。この中で、イットリウム、ランタン、セリウム、ネオジム、イッテルビウムが、接合助剤の排出効果が特に高く、イットリウムおよびイッテルビウムが一層好ましく、イットリウムが最も好ましい。

【0026】Xを構成する金属元素としては、リチウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムが特に好ましい。

【0027】X、Y、Zの各化合物としては、具体的には酸化物またはフッ化物が好ましい。酸化物またはフッ化物以外の化合物も使用できるが、この場合には、接合助剤が溶融した時に酸化物またはフッ化物を生成するような化合物が好ましい。こうした化合物としては、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、リン酸塩などがある。

【0028】上記において、接合助剤の好適な組成を列举したが、接合助剤は次のものを含む。

(1) X化合物、Y化合物およびZ化合物からなる混合物。この場合には、X化合物、Y化合物およびZ化合物として、それぞれ、前記した酸化物、フッ化物、炭酸塩、硝酸塩、シュウ酸塩、リン酸塩などを使用できる。

(2) X、Y、Zのすべての成分を含有する化合物。例えば、Xを構成する金属の酸化物と、Yを構成する金属の酸化物と、Zを構成する金属の酸化物とを混合して混合物を得、この混合物を仮焼または焼成することによって、複合酸化物またはガラスを得ることができる。この複合酸化物またはガラスを接合助剤として使用できる。

【0029】接合助剤の形態は、混合粉末でも良く、仮焼粉末でも良く、箔状でも良く、平板形状の焼成体でも

良い。

【0030】また、接合助剤のうち、X成分とY成分との少なくとも一方が、1650°C~1800°Cにおける蒸気圧が0.001~1000Paである酸化物またはフッ化物を含んでいることが好ましい。こうした酸化物またはフッ化物としては、具体的には、Li<sub>2</sub>O、MgO、CaO、SrO、BaO、SrF<sub>2</sub>がある。

【0031】また、CaO:25~40重量%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:15~30重量%および残部Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の系が特に好ましい。この中でも、37CaO-19Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-44Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共晶組成(融点1375°C)、28CaO-26Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-46Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>共晶組成(融点1395°C)が特に好ましい。

【0032】図3は、半導体製造装置用のサセプターの保持構造を示す断面図であり、図4は図3のIV-IV線断面図である。サセプター6は、例えば円盤形状をしており、この表面6bに半導体ウエハーを設置できるようになっている。サセプター6の裏面6aに、例えば略円筒形状の保持具8の端面8aを接合する。サセプター6、保持具8は、いずれも窒化アルミニウム質であり、両者を本発明に従って接合する。7は、リフトピンを挿通するための貫通孔である。好ましくは、保持具8の端面8a付近にフランジ部8bを形成し、本発明に従って接合を行う際に、フランジ部8bの表面8cに対して矢印Bのように圧力を加えることができる。

【0033】サセプター6の機能や構造は特に限定されず、例えば、窒化アルミニウム基材中に抵抗発熱体を埋設したセラミックスヒーター、基材中に静電チャック用電極を埋設したセラミック静電チャック、基材中に抵抗発熱体と静電チャック用電極を埋設した静電チャック付きヒーター、基材中にプラズマ発生用電極を埋設した高周波発生用電極装置などを例示できる。

【0034】例えば、図3、図4に示す装置においては、サセプター6の中に抵抗発熱体(図示しない)が埋設されており、抵抗発熱体の端子12に対してケーブル10が接続されている。また、サセプター6の中に、プラズマ発生用電極または静電チャック電極として機能する平板形状の電極(図示しない)が埋設されており、この電極の端子13に対してケーブル11が接続されている。これらのケーブル10、11、端子12、13は、いずれも保持具8の内部空間9内に収容されており、半導体製造装置のチャンバー中の腐食性ガスまたはそのプラズマに対して直接接触しない。

【0035】更に、本発明は、半導体ウエハーを設置するためのサセプター、ダミーウエハー、シャドーリング、高周波プラズマを発生させるためのチューブ、高周波プラズマを発生させるためのドーム、高周波透過窓、赤外線透過窓、半導体ウエハーを支持するためのリフトピン、シャワー板等を、他の部材に接合するために使用できる。

### 【0036】

【実施例】以下、更に具体的な実験結果について述べる。

【実験1】#800砥石で、図1(a)に示すような窒化アルミニウムブロック1、2(寸法:20mm×20mm×10mm)の接合面1a、2aを研磨した。ただし、一方のブロックの純度を95%(5%はイットリア)とし、他方のブロックの純度を99.9%とした。

【0037】両者の間に、重量%で37CaO-19Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-44Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となるように混合した混合粉末(共晶点1375°C)を介在させた。この試料を電気炉に収容し、1500°Cまで加熱し、1500°Cで2時間保持し、炉内で放冷した。加熱を窒素雰囲気中で行った。加熱の間、接合面に対して50kgf/cm<sup>2</sup>の圧力を加えつけた。試料の断面を走査型電子顕微鏡写真および反射電子像によって観察した。図6は、この接合体の接合界面付近のセラミックス組織を示す反射電子像の写真である。

【0038】この写真においては、左側から見て、純度95%の窒化アルミニウム層、接合助剤層、純度99.9%の窒化アルミニウム層の三層に分かれている。左側の窒化アルミニウム層においては、黒く見える窒化アルミニウム粒子の粒界に、イットリアを主成分とする粒界層が白く見えている。接合助剤層においては、白色の針状結晶と、針状結晶を取り囲む灰色のマトリックスとを観察できる。白色の針状結晶と、灰色のマトリックスとは、共に37CaO-19Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-44Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の共晶組成を有する接合助剤から生成したものであるが、互いに組成を異にしているものと考えられる。右側の窒化アルミニウム層では、ほとんどが黒色の窒化アルミニウム粒子からなっており、粒界層は少ない。

【0039】左側の窒化アルミニウム層と接合助剤層との界面の近傍においては、窒化アルミニウム粒子の粒界層が、白色(イットリアの存在を示す)ではなく、接合助剤層中のマトリックスと同じ色であり、つまり接合助剤が粒界に浸出している。こうした接合助剤の侵入部分の厚さは約10μmに達していた。これは、1500°Cでの加熱および保持工程の際に、溶融した接合助剤と基材との境界近傍で窒化アルミニウム粒子が溶融し、接合助剤の成分が拡散したためである。

【0040】また、右側の窒化アルミニウム層と接合助剤層との界面の近傍においても、AlN粒子の粒界層に、0.5μm以上の接合助剤の浸出が見られる。

【0041】【実験2】実験1において、接合助剤の組成を、CaO、CaF、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、YNに変更し、それぞれ前記の実験を行った。この結果、いずれの例においても、基材1と2とは接合しなかった。

【0042】【実験3】本発明の範囲内である、表1に示す実験番号1~7を実施した。#800砥石で、図1

(a) に示すような窒化アルミニウムブロック1、2(寸法: 20mm × 20mm × 10mm)の接合面1a、2aを研磨した。各ブロックの純度は、95% (5%はイットリア) または99.9%とした。

【0043】試薬特級のCaO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を、重量%で37CaO-19Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-44Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の割合となるようにエタノール中で混合し、混合粉末(共晶点1375°C)を得た。この混合粉末を、更に大気中1000°Cで2時間加熱し、仮焼粉末を得た。仮焼粉末の最大径が100μmとなるように、整粒した。この粉末を、2つの基材の接合面の間に介在させた。接合助剤の塗布量は、1~20mg/cm<sup>2</sup>とした。

【0044】この試料を電気炉に収容し、図5に示すような温度一圧力スケジュールで加熱した。ここで、t<sub>0</sub>~t<sub>7</sub>はそれぞれ経過時間であり、T<sub>1</sub>~T<sub>4</sub>は温度であり、P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub>は圧力である。温度T<sub>1</sub>=1400°Cとなったとき(時間t<sub>1</sub>)で加圧を開始し、温度T<sub>2</sub>=1430°Cとなったとき(時間t<sub>2</sub>)で圧力を、表1に示す各値まで上昇させた。時間t<sub>3</sub>で温度T<sub>3</sub>に達した。ここで、T<sub>3</sub>は、第一の保持工程における保持温度であり、時間t<sub>4</sub>とt<sub>3</sub>との差がT<sub>3</sub>での保持時間である。

【0045】次いで、t<sub>4</sub>からt<sub>5</sub>にかけて温度をT<sub>4</sub>に上昇させる。ここでT<sub>4</sub>は、第二の保持工程における

保持温度であり、時間t<sub>6</sub>とt<sub>5</sub>との差がT<sub>4</sub>での保持時間である。こうした温度一圧力スケジュールに従って基材の接合を実施し、得られた接合体の各特性を測定し、測定結果を表1に示した。

【0046】「接合強度」は、JIS R1601に従った四点曲げ強度の測定方法によった。ただし、抗折棒を、接合界面が中心となるように加工した。接合強度の測定温度は室温である。また、抗折棒の断面を、走査型電子顕微鏡によって観察し、接合助剤成分の残留レベルを確認した。「第三層の残存」については、接合界面を観察し、第3層の厚さを測定した。一方、塗布層の厚さを、(塗布重量/接合材の理論密度)/接合面積であるとして計算し、「第3層の厚さ」を「塗布層の厚さ」で除した値を表1に示した。

【0047】表1中の「リーク量」は、次のようにして測定した。一方の基材として、直径50mm、厚さ15mmの円板を使用し、他方の基材として、外径36mm、内径28mm、長さ10mmの円管を使用した。この円板と円管とを図4に示すように接合した。この接合方法は、上記と同様とした。得られた接合体を、ヘリウムリーク試験に供した。用いた試験機の測定限界は1.0×10<sup>-8</sup>torr·l/secであった。

#### 【0048】

【表1】

		1	2	3	4	5	6	7
AIN の純度	基材1	99.9%	95%	95%	95%	95%	95%	95%
	基材2	99.9%	99.9%	95%	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%
接合材		37CaO-19Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -44Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
形態		仮焼粉末						
第一の保持工程における温度、保持時間		1550°C 2時間	1550°C 2時間	1600°C 2時間	1550°C 2時間	1650°C 2時間	1550°C 2時間	1550°C 2時間
第二の保持工程における温度、保持時間		1700°C 2時間	1700°C 2時間	1700°C 2時間	1700°C 2時間	1750°C 2時間	1700°C 2時間	1700°C 2時間
雰囲気		N <sub>2</sub> 1.5 atm	N <sub>2</sub> 1.2 atm	N <sub>2</sub> 1.2 atm	真空	N <sub>2</sub> 1.2 atm	N <sub>2</sub> 1.5 atm	N <sub>2</sub> 1.8 atm
圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )		50	50	50	25	350	22	0
接合強度(MPa)		440	220	180	100	250	130	100
リーク量		<10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-6</sup>	—	<10 <sup>-6</sup>
第三層の残存		なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし

【0049】表1からわかるように、本発明の実施例である実験1~7においては、いずれも極めて高い接合強度が得られ、第三層の残存がなく、リーク量も少なかつた。この中でも、基材1、2として純度99.9%の窒化アルミニウム焼結体を使用した実験1の接合体が、最も高い強度を示した。また、実験2~7においては、圧力が高いほど、接合強度の向上が見られた。また、真空中で接合を行った実験4よりも、窒素雰囲気下で接合を

行った方が、接合強度が高く、かつリーク量が著しく少なくなることがわかった。

【0050】更に、リーク測定後に、大気中、50°Cと700°Cとの間での熱サイクル試験を100サイクル実施し、接合体が熱衝撃に耐え得るものか否かを判断した。実験1~7については、いずれも不具合は生じなかった。またリーク量の劣化も認められなかった。また、表1中、実験1~3の試験片(抗折棒)については、4

50°CのNF<sub>3</sub>プラズマ中に24時間さらしたが、強度的にリーコンденション量にも劣化は認められなかった。

【0051】図7は、表1に示す実験2によって得られた抗折棒の接合界面付近のセラミックス組織を示す反射電子像である。上側から見て、純度95%の窒化アルミニウム層、純度99.9%の窒化アルミニウム層の二層に分かれている。上側の窒化アルミニウム層においては、黒く見える窒化アルミニウム粒子の粒界に、イットリアを主成分とする粒界層が白く見えている。下側の窒化アルミニウム層にはイットリアは観察されない。

【0052】上側と下側との各窒化アルミニウム層の界面の近傍においては、確かに上下の粒界および窒化アルミニウム粒子の大きさが相違していることから、明確な境界を観察することができる。しかし、この境界にはまったく第二層や亀裂は存在しておらず、上下の窒化アルミニウム組織が直接に連続していることが判る。

【0053】図8は、図7の抗折棒を前記の熱サイクル

試験に供した後の、接合界面付近のセラミックス組織を示す二次電子像である。上側から見て、純度95%の窒化アルミニウム層、純度99.9%の窒化アルミニウム層の二層に分かれている。両者の界面においてクラックや変質層はまったく認められない。

【0054】図9は、表1に示す実験1によって得られた抗折棒の接合界面付近のセラミックス組織を示す二次電子像である。上側と下側との各窒化アルミニウム層の界面の近傍においては、明確な境界を観察することができず、この境界にはまったく第二層や亀裂は存在しておらず、上下の窒化アルミニウム組織が直接に連続していることが判る。

【0055】【実験4】実験3と同様にして、表2に示す各実験番号の接合体（比較例）を製造した。各実験の条件および測定結果を、表2に示す。

#### 【0056】

【表2】

		8	9	10	11	12
A1N の純度	基材1	95%	95%	95%	95%	95%
	基材2	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%
接合材	組成	37CaO-19Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -44Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	形態	仮焼粉末				
第一の保持工程における温度、保持時間		1550°C 2時間	なし	1400°C 2時間	1700°C 2時間	1300°C 2時間
第二の保持工程における温度、保持時間		なし	1700°C 2時間	1500°C 2時間	1900°C 2時間	1700°C 2時間
雰囲気		N <sub>2</sub> 1.5 atm	N <sub>2</sub> 1.5 atm	N <sub>2</sub> 1.5 atm	N <sub>2</sub> 1.5 atm	N <sub>2</sub> 1.5 atm
圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )		50	50	50	50	50
接合強度(MPa)		130	20	80	60	30
リーコンデンション量		<10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-6</sup>	<10 <sup>-5</sup>	<10 <sup>-5</sup>	<10 <sup>-5</sup>
第三層の残存		70%	なし	80%	なし	なし

【0057】表2から判るように、実験8においては、1550°Cで2時間保持しており、ある程度高い接合強度が得られているが、リーコンデンション量は10<sup>-6</sup>のレベルであった。また、第三層の残存があった。これを熱サイクル試験に供すると、接合界面が剥離した。実験9においては、1700°Cで2時間保持しているが、接合強度は20MPaとまだ不十分であり、リーコンデンション量は10<sup>-6</sup>のレベルであった。接合助剤は加熱工程の間に排出されており、第三層の残存は見られなかった。実験10においては、1400°Cで2時間保持し、1500°Cで2時間保持しているが、第三層の排出はほとんど見られず、接合

助剤の80%が残存しており、リーコンデンション量は10<sup>-5</sup>のレベルであった。

【0058】実験11においては、1700°C、1900°Cでそれぞれ2時間ごと保持しており、第三層は残存していない。しかし、接合強度はまだ不十分であり、リーコンデンション量は10<sup>-5</sup>のレベルであった。また、熱サイクル試験後に、基材に変形が観察された。実験12においては、1300°C、1700°Cでそれぞれ2時間ごと保持しており、第三層は残存していない。しかし、接合強度はまだ不十分であり、リーコンデンション量は10<sup>-5</sup>のレベルであった。実験11、12においては、溶融物が基材中へと

浸出するプロセスが進行していないものと思われる。

【0059】〔実験5〕実験3と同様にして、表3に示す各実験番号の接合体（本発明の実施例）を製造した。各実験の条件および測定結果を、表3に示す。ただし、実験13、14、15においては、仮焼前の混合粉末を使用し、実験16では、前記混合粉末を1360°Cで2時間熱処理した後、振動ミルで粉碎することによって得

られた粉碎粉末を使用した。実験17では、混合粉末を1360°Cで2時間加熱処理し、その状態で厚さ0.5mmの板状に加工することによって板状の焼結体を得、これを使用した。

#### 【0060】

【表3】

		13	14	15	16	17
AlN の純度	基材1	99.9%	95%	95%	95%	95%
	基材2	99.9%	99.9%	95%	99.9%	99.9%
接合材	組成	37CaO-19Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -44Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
	形態	混合粉末		粉碎粉末	焼結体	
第一の保持工程における温度、保持時間	1550°C 4時間	1400°C 4時間	1650°C 1時間	1550°C 8時間	1550°C 2時間	
第二の保持工程における温度、保持時間	1700°C 4時間	1700°C 2時間	1800°C 30分	1660°C 8時間	1700°C 2時間	
雰囲気	N <sub>2</sub> 1.5 atm	N <sub>2</sub> 1.2 atm	N <sub>2</sub> 1.2 atm	N <sub>2</sub> 3.0 atm	N <sub>2</sub> 1.2 atm	
圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )	50	50	50	480	50	
接合強度(MPa)	440	120	200	350	250	
リーグ量	<10 <sup>-8</sup>	<10 <sup>-8</sup>	<10 <sup>-8</sup>	<10 <sup>-8</sup>	<10 <sup>-8</sup>	
第三層の残存	なし	なし	なし	なし	なし	

【0061】これらの例から判るように、仮焼粉末、仮焼粉末を粉碎して得られた粉末、あるいは板状の焼結体のいずれを使用した場合であっても、仮焼粉末を使用した場合と同様の結果が得られた。

【0062】〔実験6〕実験3と同様にして、表4に示す各実験番号の接合体を製造した。各実験の条件および測定結果を、表4に示す。ただし、実験18（本発明の

実施例）においては、28CaO-26Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-46Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の粉碎粉末を使用した。実験19、20、21（比較例）においては、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、YN、80YF-20AlF<sub>3</sub>を使用した。

#### 【0063】

【表4】

		18	19	20	21
AlN の純度	基材1	95%	95%	95%	95%
	基材2	95%	99.9%	95%	99.9%
接合材	組成	28CaO- 26Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 46Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	YN	80YF- 20 AlF <sub>3</sub>
	形態	粉碎粉末	粉末	粉末	混合粉末
第一の保持工程における温度、保持時間	1550°C 3時間	1550°C 2時間	1550°C 2時間	1550°C 2時間	
第二の保持工程における温度、保持時間	1800°C 1時間	1700°C 2時間	1600°C 2時間	1700°C 2時間	
雰囲気	N <sub>2</sub> 1.2 atm	N <sub>2</sub> 1.2 atm	N <sub>2</sub> 1.2 atm	N <sub>2</sub> 1.2 atm	
圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )	50	50	50	50	
接合強度(MPa)	160	0	0	0	
リーグ量	<10 <sup>-8</sup>	—	—	—	
第三層の残存	なし	100%	—	—	

【0064】実験18においては、高い接合強度とリーク防止性能とが得られた。しかし、実験19においては、 $Y_2O_3$  がまったく排出されず、かつ接合体が得られなかつた。実験20、21においては、各粉末が溶融して接合層を形成することなく、接合体は得られなかつた。

【0065】[実験7] 図3、図4に示すような接合体を製造した。ただし、セプター6中には、ヒーターとして機能するモリブデン製のコイルと、高周波プラズマ電極として機能するモリブデン製のメッシュを埋設した。焼結体6の純度は99.9%とし、相対密度は99.5%以上とし、ホットプレス法によって製造した。

【0066】また、外径60mm、内径52mm、長さ210mmの常圧焼結品からなる環状の保持具8（純度95%、イットリア5%）を準備した。セプター6と保持具8とを、本発明に従つて接合した。

【0067】接合炉には、カーボン炉材のホットプレスを用いた。なお加熱は1.5atmの窒素雰囲気中で行い、サンプルが1300°C以上に加熱されている間、接合面を油圧プレスにより圧力60kgf/cm<sup>2</sup>で加圧し続けた。サンプルは、1000°C/時間～100°C/

時間の速度で昇温させた後、1550°Cで2時間保持して接合助剤を基材の接合面内へと浸出させ、次いで、1700°Cで2時間加熱し、接合助剤の排出処理を行つた。1700°Cで2時間加熱した後、炉内で放冷させた。

【0068】この接合体を炉から取り出し、前記と同様にしてリーク量を測定した。この結果、 $1.0 \times 10^{-8}$  torr·l/sec未満であった。

【0069】また、焼結体6の内部に埋設されているモリブデン製のコイルとメッシュとに電極リードを取り付け、通電加熱により、約25°C/分の速度で、30回の昇降温を繰り返したが、接合体には変形やクラックは認められなかつた。また、この熱サイクル試験の後に、再度ヘリウムリーク試験を行つたが、やはり $1.0 \times 10^{-8}$  torr·l/sec未満であった。

【0070】[実験8] 実験3と同様にして、表5に示す各実験番号の接合体（本発明例）を製造した。各実験の条件および測定結果を、表5に示す。

#### 【0071】

#### 【表5】

		22	23	24	25
接合助剤	A1Nの純度	基材1 99.9%	95 %	95%	95%
	基材2	99.9%	99.9%	95%	99.9%
	X	$Li_2O$ 4.9 mol%	$Li_2O$ 4.9 mol%	$Li_2O$ 4.9 mol%	$BaO$ 5.6 mol%
	Y	$Y_2O_3$ 2.6 mol%	$Y_2O_3$ 2.6 mol%	$Y_2O_3$ 2.6 mol%	$Y_2O_3$ 7 mol%
	Z	$Al_2O_3$ 2.5 mol%	$Al_2O_3$ 2.5 mol%	$Al_2O_3$ 2.5 mol%	$Al_2O_3$ 3.7 mol%
形態		仮焼粉末	仮焼粉末	仮焼粉末	仮焼粉末
第一の保持工程における温度、保持時間		1500°C 2時間	1550°C 2時間	1550°C 2時間	1500°C 2時間
第二の保持工程における温度、保持時間		1620°C 1時間	1650°C 2時間	1650°C 2時間	1650°C 2時間
雰囲気		$N_2$ : 2.5 atm	$N_2$ : 1.7 atm	$N_2$ : 1.7 atm	$N_2$ : 2.5 atm
圧力(kgf/cm <sup>2</sup> )		2.0	2.0	2.0	2.0
接合強度(MPa)		3.00	1.80	1.20	2.50
リーク量		$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$	$< 10^{-8}$
第三層の残存		なし	なし	なし	なし

【0072】実験22、23、24においては、接合助剤として、 $Li_2O-Y_2O_3-Al_2O_3$  系の仮焼粉末を使用したが、いずれも接合強度が高く、リークが少なく、第三相が見られなかつた。なお、接合強度の観点からは、実施例22におけるように、相対密度99.9

%の窒化アルミニウム質基材を使用し、 $N_2$  雰囲気の圧力を2.5atmに上昇させた方が好ましい。

【0073】実験25においては、接合助剤として、 $BaO-Y_2O_3-Al_2O_3$  系の仮焼粉末を使用したが、いずれも接合強度が高く、リークが少なかつた。

【0074】また、実験22～25の各試料について、リーク量の測定後に、実験3と同様にして、大気中、50°Cと700°Cとの間での熱サイクル試験を100サイクル実施した。この結果、いずれも不具合は生じず、リーク量の劣化も認められなかった。また、実験22の試験片（抗折棒）については、450°CのNF<sub>3</sub> プラズマ中に24時間さらしたが、強度的にもリーク量にも劣化

は認められなかった。

【0075】【実験9】実験3と同様にして、表6に示す各実験番号の接合体（本発明例）を製造した。各実験の条件および測定結果を、表6に示す。

#### 【0076】

【表6】

		26	27	28	29	30
A1 Nの 純度	基材1	95 %	95 %	95 %	95 %	95 %
	基材2	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%	99.9%
X	CaO 5.6 mol%	CaF <sub>2</sub> 5.6 mol%	CaO 5.5 mol%	CaO 4.8 mol%	BaO 4.5 mol%	
Y	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7 mol%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7 mol%	YF <sub>3</sub> 1.4 mol%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 9 mol%	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5 mol%	
Z	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3.7 mol%	3.7 mol%	3.1 mol%	0 mol%	2.5 mol%	
	AlF <sub>3</sub> 0 mol%	0 mol%	0 mol%	4.3 mol%	2.5 mol%	
形態	仮焼粉末	仮焼粉末	仮焼粉末	仮焼粉末	仮焼粉末	
第一の保持工程における温度、保持時間	1550°C 2時間	1550°C 2時間	1550°C 1時間	1550°C 1時間	1550°C 1時間	
第二の保持工程における温度、保持時間	1620°C 1時間	1650°C 2時間	1700°C 2時間	1700°C 2時間	1700°C 2時間	
雰囲気	N <sub>2</sub> : 1.7 atm	N <sub>2</sub> : 1.7 atm	N <sub>2</sub> : 1.5 atm	N <sub>2</sub> : 1.5 atm	N <sub>2</sub> : 1.5 atm	
圧力 (kgf/cm <sup>2</sup> )	20	20	30	30	30	
接合強度 (MPa)	190	140	100	130	180	
リーク量	<10 <sup>-8</sup>	<10 <sup>-8</sup>	<10 <sup>-8</sup>	<10 <sup>-8</sup>	<10 <sup>-8</sup>	
第三層の残存	なし	なし	なし	なし	なし	

【0077】実験26では、接合助剤としてCaO-L<sub>a</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の仮焼粉末を使用し、実験27では、接合助剤としてCaF<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の仮焼粉末を使用し、実験28では、接合助剤としてCaO-YF<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の仮焼粉末を使用し、実験29では、接合助剤としてCaO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の仮焼粉末を使用し、実験30では、接合助剤としてBaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の仮焼粉末を使用した。いずれも接合強度が高く、リークが少なく、第三相が見られなかった。

#### 【0078】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、窒化アルミニウム質セラミックスからなる基材同士を接合するのに際して、両者の接合界面に実質的に第三層を介在させることなく接合できる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】(a)は、基材1と2とを接合する前の状態を示す正面図であり、(b)は、基材1と2との界面付近で接合助剤を溶融させた状態を示す正面図である。

【図2】(a)は、基材1と2との間で接合助剤を溶融させた状態を示す断面図であり、(b)は、基材1、2の接合界面の近傍が溶融した状態を示す断面図である。

【図3】サセプター6と環状の保持具8とを接合することによって作成した、サセプターの保持構造を示す一部断面図である。

【図4】図3の保持構造を示す平面図である。

【図5】温度および圧力スケジュールの一例を示すグラフである。

【図6】実験1における接合体の接合界面付近のセラミックス組織を示す反射電子像の写真である。

【図7】表1に示す実験2によって得られた抗折棒の接合界面付近のセラミックス組織を示す反射電子像である。

【図8】図7の接合体を熱サイクル試験に供した後の、接合界面付近のセラミックス組織を示す二次電子像である。

【図9】表1に示す実験1によって得られた抗折棒の接合界面付近のセラミックス組織を示す二次電子像であ

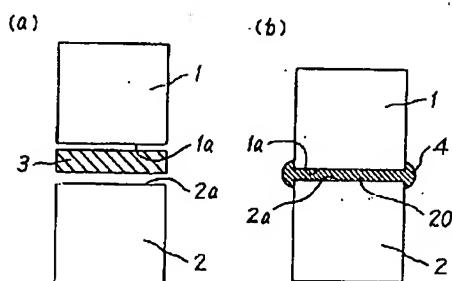
る。

【符号の説明】

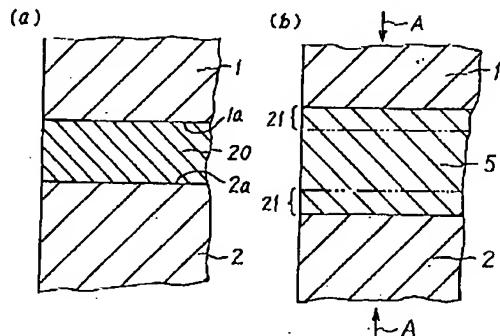
1、2 基材, 1a、2a 基材の接合面, 3 接合助剤, 6 サセプター, 8 保持具, 9 保持具8の内部空

間, 10、11 ケーブル, 12 抵抗発熱体の端子, 13 電極の端子, 20 溶融した接合助剤, 21 液状になった基材の界面近傍

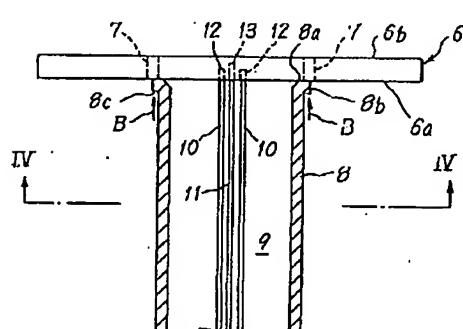
【図1】



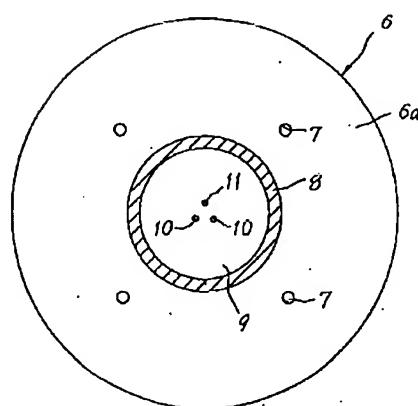
【図2】



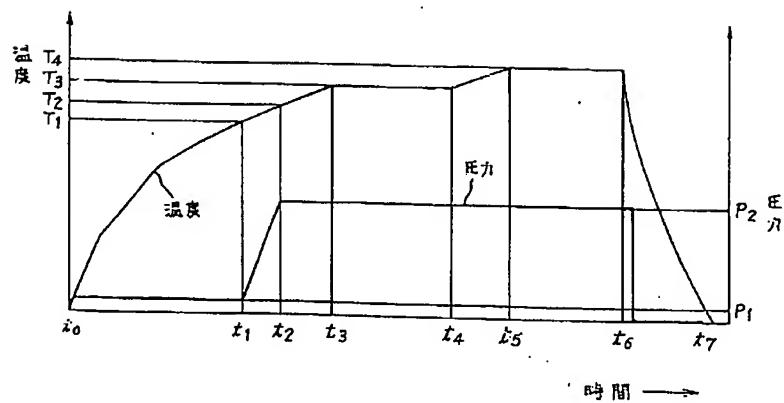
【図3】



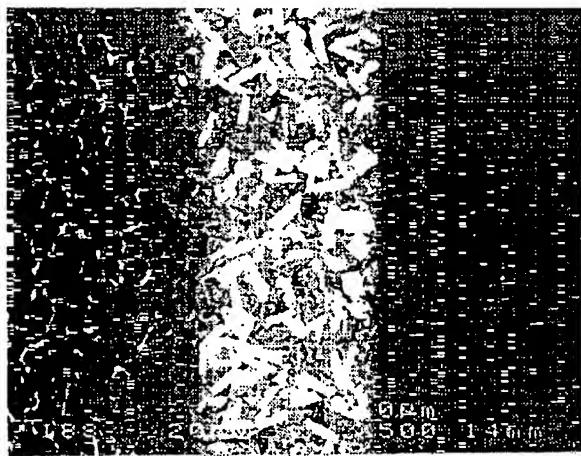
【図4】



【図5】

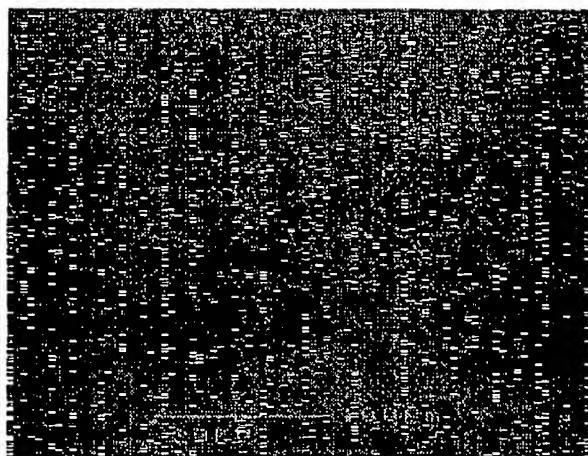


【図6】



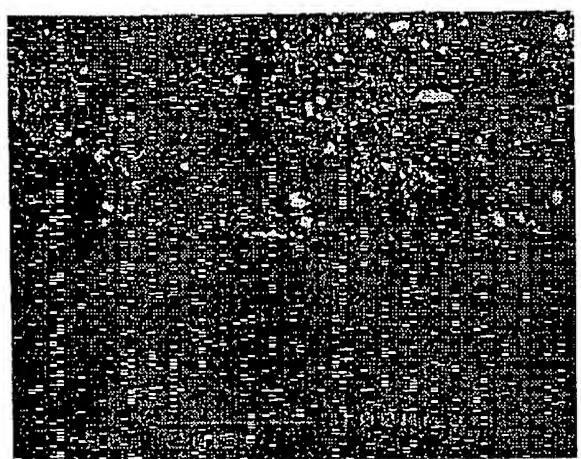
図面代用写真

【図8】



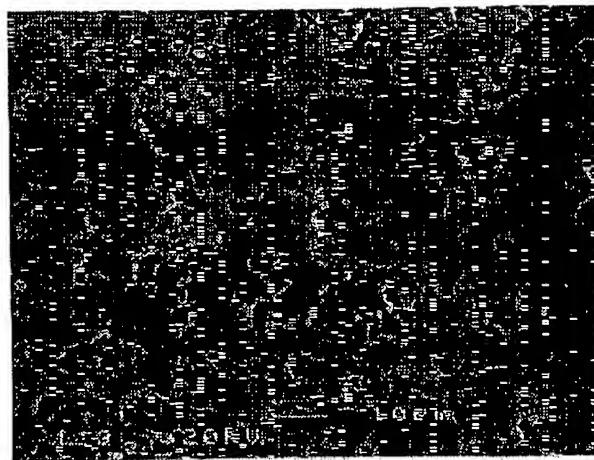
図面代用写真

【図7】



図面代用写真

【図9】



図面代用写真